

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-017902  
(43)Date of publication of application : 20.01.1995

(51)Int.CI. C07C 63/26  
C07C 51/43  
C07C 51/487

(21)Application number : 05-163385 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC  
TOYOB0 CO LTD  
MIZUSHIMA AROMA KK  
(22)Date of filing : 01.07.1993 (72)Inventor : OGOSHI FUMIO

**(54) METHOD FOR TREATING MOTHER LIQUID SEPARATED FROM HIGH-PURITY  
TEREPHTHALIC ACID**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a method for treating in which the concentration of organic acids in a separated mother liquid obtained in crystallizing high-purity terephthalic acid and separating the resultant crystal is remarkably reduced.

**CONSTITUTION:** High-purity terephthalic acid is crystallized and the resultant crystal is then separated from a mother liquid. An alkali is subsequently added to the separated mother liquid to completely dissolve organic acid components deposited in the mother liquid such as terephthalic acid, p-toluic acid and benzoic acid. Thereby, a uniform solution is obtained and an acid is then added to the solution to precipitate the terephthalic acid by the precipitation with the acid. The p-toluic acid and benzoic acid are partially precipitated at the same time to separate the formed precipitate. The concentration of the organic acids in the mother liquid is lowered to reduce the load on the waste water treatment. The separated precipitates are charged into a liquid-phase oxidation system to improve the yield of the terephthalic acid. In carrying out the treatment, the terephthalic acid is preadded to the mother liquor to increase the amounts of the recovered p-toluic acid and benzoic acid. This method is advantageously used for treating the high-purity terephthalic acid obtained by purifying crude terephthalic acid according to the contact treatment or hydrogenation reducing treatment.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The art of the high grade terephthalic-acid separation mother liquor characterized by adding an acid and carrying out precipitate separation of the organic-acid component in this mother liquor after adding alkali to the separation mother liquor which was made to carry out crystallization of the high grade terephthalic acid, and separated the crystal and dissolving an organic-acid component in it completely [claim 2] The art of the high grade terephthalic-acid separation mother liquor of claim 1 which adds alkali after adding a terephthalic acid to the separation mother liquor which was made to carry out crystallization of the high grade terephthalic acid, and separated the crystal [claim 3] The art of the high grade terephthalic-acid separation mother liquor of claim 1 from which a high grade terephthalic acid refines a rough terephthalic acid by contact processing or hydrogenation reduction processing, and is obtained, or claim 2

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

## [0001]

[Industrial Application] This invention relates to the art of the separation mother liquor obtained in case crystallization of the high grade terephthalic acid is carried out and a crystal is separated in detail about the manufacturing method of a terephthalic acid.

## [0002]

[Description of the Prior Art] A terephthalic acid oxidizes, p-dialkyl benzenses, such as paraxylene, are manufactured, and heavy-metal catalysts, such as cobalt and manganese, or the catalyst which added the bromine compound or an accelerator like an acetaldehyde to this is usually used by using an acetic acid as a solvent. The rough terephthalic acid obtained by liquid phase oxidation usually contains impurities, such as 4-carboxy benzene ARUDEHITO (4CBA), the Para toluic acid, and a benzoic acid, so much, and is not suitable for making it react with a glycol as it is, and considering as polyester.

[0003] thus, the approaches (JP,49-33189,B etc.) of heating and dissolving the aqueous intermediately slurry of a rough terephthalic acid, and carrying out contact processing as an approach of manufacturing a high grade terephthalic acid, from the rough terephthalic acid containing an impurity, Approach of performing hydrogenation reduction processing s (JP,41-16860,B, JP,51-32618,B, JP,51-38698,B, etc.) etc. — it is known.

## [0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] After a rough terephthalic acid is processed by the approach like the above, it is divided into the high grade terephthalic-acid crystal and mother liquor which carried out crystallization by cooling. Although a part of this separation mother liquor may be used by recycling, most is discharged out of a system. since 4CBA(s) serve as a benzoic acid or the Para toluic acid when contact processing or hydrogenation reduction processing refines a rough terephthalic acid — the inside of this mother liquor — the organic substance, such as a residual terephthalic acid, and the Para toluic acid, a benzoic acid, — the dissolution or a part — it is contained as a detailed crystal.

[0005] After carrying out activated sludge treatment of the discharged mother liquor, it is usually discharged in a public Arimizu region. Into the mother liquor sent to this active sludge equipment, although the organic substance contained as a detailed crystal is comparatively low concentration a part, the dissolution or since a high grade terephthalic-acid manufacturing installation is usually a hundreds of thousands of t [/year ] production scale from tens of thousands, an organic substance total amount becomes fairly large. Therefore, the plant-and-equipment investment costs and the operating cost to active sludge equipment will increase, and an improvement of the approach of this separation mother liquor is strongly desired on high grade terephthalic-acid manufacture. The purpose of this invention is offering the approach of decreasing the organic substance total amount in the separation mother liquor discharged in a terephthalic-acid refinery process, and reducing the load to active sludge equipment.

## [0006]

[Means for Solving the Problem] The result of having examined wholeheartedly the art of the separation mother liquor obtained in case an artificer manufactures the terephthalic acid which

has a technical problem like the above. By considering as acidity, and separating and removing a crystal by suitable approaches, such as filtration, after dissolving completely the organic-acid component in this separation mother liquor by making into alkalinity the separation mother liquor obtained in case crystallization of the high grade terephthalic acid is carried out and a crystal is separated A header and this invention were reached [ that the organic-acid component in this separation mother liquor can be reduced remarkably, and ].

[0007] That is, after this invention adds alkali to the separation mother liquor which was made to carry out crystallization of the high grade terephthalic acid, and separated the crystal and dissolves an organic-acid component in it completely, it is the art of the high grade terephthalic-acid separation mother liquor characterized by adding an acid and carrying out precipitate separation of the organic-acid component in this mother liquor.

[0008] If alkali is added after adding a terephthalic acid to this separation mother liquor beforehand in this invention, the amount of precipitate of organic-acid components, such as a toluic acid, will increase further, and the organic substance in the separation mother liquor discharged in a terephthalic-acid refinery process will decrease in number. Moreover, since 4CBA(s) serve as a benzoic acid or the Para toluic acid when contact processing or hydrogenation reduction processing refines a rough terephthalic acid like the above-mentioned, the approach of this invention is advantageously used, when processing the high grade terephthalic acid which refined the rough terephthalic acid by contact processing or hydrogenation reduction processing, and was obtained. This invention is explained to a detail below.

[0009] Although the organic substance component in the separation mother liquor discharged from a high grade terephthalic-acid manufacturing installation changes with the impurity presentation in a rough terephthalic acid, the conditions of contact processing or hydrogenation reduction processing, the crystallization conditions after a reaction, crystal separation temperature, etc., the rough order of magnitude is as follows. Moreover, the solubility in 60 degrees C of each component is shown in the right column.

[0010]

[Table 1] Organic substance presentation in a separation mother liquor (organic substance name) (concentration) (solubility in 60 degrees C)

Terephthalic acid 200–3000 ppm 50 ppm Para toluic acid 100–1000 ppm 1000 ppm Benzoic acid 50–1000 ppm 1.16% In addition to this Hundreds of ppm [0011] The solubility to the water in 60 degrees C of a terephthalic acid is very small so that the solubility of the right column in Table 1 may show. Therefore, although a twist is made to removing a terephthalic acid by approaches, such as filtration, since most terephthalic acids serve as a crystal and it deposits if a separation mother liquor is cooled to 60 degrees C, it turns out that the remaining Para toluic acid and a remaining benzoic acid cannot be removed even if solubility cools a separation mother liquor to 60 degrees C, since at least 60 degrees C are fully high.

[0012] In case the high grade terephthalic-acid separation mother liquor used in this invention refines the rough terephthalic acid obtained by carrying out liquid phase oxidation of the p-dialkyl benzenes, it is obtained. Although paraxylene is usually used as p-dialkyl benzenes used as the raw material of a rough terephthalic acid, it is not necessary to limit a substituent to a methyl group, and ethyl, propyl, and i-propyl group are sufficient as it, or it should just oxidize to a carboxyl group like an aldehyde and an acetyl group. Moreover, one of the substituents may be a carboxyl group.

[0013] Liquid phase oxidation uses the acetic acid containing an acetic acid or water as a solvent, heavy metal and bromine compounds, such as cobalt and manganese, are made to exist, and the approach of performing with air with the temperature of 150–240 degrees C and ten to pressure 30 atmospheric pressure is used. Moreover, the approach oxidized by oxygen with the temperature of 100–150 degrees C and five to pressure 20 atmospheric pressure is also used under cobalt catalyst existence, and accelerators, such as an acetaldehyde and a methyl ethyl ketone, are also used.

[0014] A high grade terephthalic acid is obtained purification and by carrying out crystallization in the rough terephthalic acid obtained by such liquid phase oxidation. This invention is

advantageously used, when the separation mother liquor obtained in case crystallization of the high grade terephthalic acid refined with contact processing or a hydrogenation reduction approach is carried out and a crystal is separated processes, and many organic-acid components are contained in this separation mother liquor like the above.

[0015] As alkali added to this separation mother liquor in this invention, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, sodium carbonate, ammonia, etc. are used. In order for an alkali addition to change with organic acid contents contained in this separation mother liquor and to dissolve completely all the organic acids in this separation mother liquor, it is necessary to make it into more alkali additions than the chemical equivalent of the organic-acid total amount in this separation mother liquor. However, since the acid addition in the following \*\*\*\* process will increase, the smaller possible one of superfluous alkali addition is desirable [ the amount of superfluous alkali ].

[0016] If the organic acid which deposited in this separation mother liquor by alkali addition melts, and serves as a homogeneity solution and an acid is added to this, in case a terephthalic acid will precipitate by \*\*\*\*, some of Para toluic acids and benzoic acids precipitate (coprecipitation phenomenon). The so-called strong acid, such as hydrochloric-acid and sulfuric-acid -, is used for this \*\*\*\*. Although the acid addition should be made the amount equivalent to the total quantity of the chemical equivalent of the organic acid contained in the mother liquor, and the chemical equivalent of the alkali added superfluously, pH in actual actuation What is necessary is just to add so that it may become 2.5 or less.

[0017] In case alkali is added, if small amount addition of the terephthalic acid is carried out beforehand at the separation mother liquor, the coprecipitation effectiveness will become large and the Para toluic acid and benzoic acid which are collected from a separation mother liquor will increase. There is no need that the terephthalic acid to add is a high grade, and it should just contain the terephthalic acid substantially. Even if it uses the terephthalic acid containing many impurities, a bad influence is not produced in the effectiveness of this invention. The cake of the terephthalic acid containing hygroscopic moisture is sufficient, and you may be the terephthalic-acid slurry suspended underwater and in the water acetic acid, and may already be a terephthalic acid in the dissolution or the condition of having dissolved in part at alkali. Thus, the terephthalic acid containing many impurities produced in the situations immediately after the waste fluid containing the terephthalic acid which exists in the process which produces the high grade terephthalic acid in a commercial scale somewhat in many cases, for example, is discharged by washing at a liquid-phase-oxidation process, the washing waste fluid in a purification process, or operation at a purification process etc. limited extremely etc. can be used for the matter which contained the terephthalic acid substantially.

[0018] That effectiveness of this \*\*\*\* is so large that it is processed at low temperature, and addition of an acid and 90 degrees C or less of precipitate separation temperature are 60 degrees C or less preferably. Moreover, although the amount of the terephthalic acid to add changes with the concentration of the terephthalic acid beforehand contained in the separation mother liquor, it is desirable that the concentration in the separation mother liquor after terephthalic-acid addition becomes 0.1% or more. Although it does not matter since that the addition of a terephthalic acid increases more than this level brings a result to which the coprecipitation effectiveness increases, naturally the terephthalic acids to be used increase in number. Moreover, even if the terephthalic-acid concentration in a mother liquor and the relation of the coprecipitation effectiveness are not linear and terephthalic-acid concentration becomes 0.4% or more so that an example may show, the coprecipitation effectiveness seldom increases. Therefore, it does not become advantageous from an economical viewpoint to make terephthalic-acid concentration in a separation mother liquor into 0.4% or more.

[0019] Since organic-acid components, such as the Para toluic acid in this separation mother liquor and a benzoic acid, precipitate by \*\*\*\*(ing) after adding alkali to the separation mother liquor obtained in case crystallization of the high grade terephthalic acid is carried out by the approach of this invention and a crystal is separated, if the precipitating organic substance is removed by approaches, such as filtration, the amount of organic substance in a discharge mother liquor can be decreased sharply, and the burden to active sludge equipment can be made

small. Since the Para toluic acid etc. oxidizes and turns into a terephthalic acid while the terephthalic acids in this precipitate are collected by returning the precipitate obtained by approaches, such as filtration, to liquid-phase-oxidation equipment, the yield of a terephthalic acid improves.

[0020]

[Example] Next, an example explains this invention still more concretely. However, this invention is not restricted by these examples. In addition, the notation used in each table of each example is as follows.

TA: A terephthalic acid, a pTOL:Para toluic acid, BA:benzoic-acid [0021] 1kg (460 ppm of terephthalic acids, 830 ppm of Para toluic acids, 320 ppm of benzoic acids, other 450 ppm, a total of 2060 ppm) of separation mother liquors obtained when carrying out hydrogenation reduction processing and carrying out crystallization of the example 1 rough terephthalic acid was taken to the Erlenmeyer flask, and it put in into the oil bath by which temperature control was carried out, and it heated so that the temperature of a mother liquor might become 60 degrees C. It stirred by the stirring child who put into the Erlenmeyer flask at this time. Little white precipitate was seen in this mother liquor. It is clear from the solubility shown in Table 1 that this precipitate's it is mainly the crystal of a terephthalic acid. It checked white precipitate having, dissolved completely 24% of caustic-alkali-of-sodium water solution in addition little by little after adding the terephthalic-acid crystal of the specified quantity to this mother liquor until pH became ten or more, and having become a transparent solution. Next, when the hydrochloric acid of 6 normality was added until PH became two or less, in the mother liquor, white precipitate deposited again. It filtered quickly with G3 filter which fully warmed this slurry liquid. The result of having analyzed filtrate with the high-speed chromatography is shown in Table 2.

[0022]

[Table 2]

Face 1kg of mother liquors. Organic substance presentation in filtrate ppm \*\* TA input TA pTOL BA In addition to this, it does not supply. 20 520 200 3900.2 g 20 330 200 3801 g 30 250 190 3804 g 20 60 80 3508 g 20 50 60 350 [0023] The same experiment was conducted maintaining the temperature of a mother liquor at 90 degrees C in example 2 example 1. The analysis result of the obtained filtrate is shown in Table 3.

[0024]

[Table 3]

1kg of mother liquors is faced. Organic substance presentation in filtrate ppm \*\* TA input TA pTOL BA In addition to this, it does not supply. 50 580 230 4200.2 g 40 380 240 4301 g 50 300 190 4004 g 40 100 120 3808 g 40 80 100 330 [0025] The same experiment was conducted maintaining mother liquor field temperature at 30 degrees C in example 3 example 1. The analysis result of the obtained filtrate is shown in Table 4.

[0026]

[Table 4]

Face 1kg of mother liquors. Organic substance presentation in filtrate ppm \*\* TA input TA pTOL BA In addition to this, it does not supply. 20 400 200 3800.2 g 10 230 180 3801 g 20 120 140 3704 g 20 30 60 3308 g 20 30 60 330 [0027] The same experiment as an example 1 was conducted without adding the terephthalic acid of the example of comparison 1 specified quantity, and 24% caustic-alkali-of-sodium water solution. The analysis result of the obtained filtrate is shown in Table 5.

[Table 5]

1kg of mother liquors is faced. Organic substance presentation in filtrate ppm \*\* TA input TA pTOL BA In addition to this, it does not supply. 40 780 310 430 [0028] The same experiment as an example 1 was conducted without adding the hydrochloric acid of the terephthalic acid of the example of comparison 2 specified quantity, 24% caustic-alkali-of-sodium water solution, and 6 normality. The analysis result of the obtained filtrate is shown in Table 6.

[Table 6]

1kg of mother liquors is faced. Organic substance presentation in filtrate ppm \*\* TA input TA

pTOL BA In addition to this, it does not supply. 70 800 310 430 [0029] The following thing is checked from the above example.

(1) While the terephthalic acid in filtrate serves as concentration lower than solubility by making it \*\*\*\* once it makes it alkalinity, the concentration of the Para toluic acid and a benzoic acid also falls remarkably.

(2) After adding a terephthalic acid beforehand, by performing \*\*\*\*, the concentration of the Para toluic acid in filtrate falls further. However, even if it adds a terephthalic acid more than a constant rate, change of the amount of falls becomes small.

(3) In a little terephthalic-acid injection, although the benzoic-acid concentration in filtrate does not change, if an input is made [ many ], the concentration will fall.

(4) The concentration of each organic acid in filtrate falls, so that the processing temperature of \*\*\*\* is low.

(5) In the case of \*\*\*\* (example 1 of a comparison), terephthalic-acid concentration falls, without carrying out alkali addition, but only filtration of the concentration of the Para toluic acid and a benzoic acid is comparable as a case (example 2 of a comparison), without also adding an acid.

[0030]

[Effect of the Invention] The concentration of the terephthalic acid in the separation mother liquor obtained in case crystallization of the high grade terephthalic acid is carried out by performing \*\*\*\* by the approach of this invention, as shown in each example, a PARATOIRU acid, and a benzoic acid falls remarkably. The organic-acid concentration in effluent liquor falls from a terephthalic-acid manufacturing installation by this, and the load of active sludge equipment falls remarkably. Moreover, the yield of a terephthalic acid improves by throwing into a liquid-phase-oxidation system the precipitate separated by \*\*\*\*.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-17902

(43)公開日 平成7年(1995)1月20日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup> C 07 C 63/26 51/43 51/487	識別記号 E 9356-4H	府内整理番号 F I	技術表示箇所
---	-------------------	---------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全4頁)

(21)出願番号 特願平5-163385	(71)出願人 000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22)出願日 平成5年(1993)7月1日	(71)出願人 000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
	(71)出願人 592162324 水島アロマ株式会社 岡山県倉敷市水島中通2丁目3番地-1
	(72)発明者 大越 二三夫 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社水島工場内

(54)【発明の名称】 高純度テレフタル酸分離母液の処理方法

(57)【要約】

【構成】高純度テレフタル酸を晶析させる際に得られる分離母液にアルカリを加えて有機酸成分を完全に溶解させた後、酸を添加して該母液中の有機酸成分を沈殿分離する。

【効果】分離母液中のテレフタル酸、パラトイル酸および安息香酸の濃度が著しく低下する。これによりテレフタル酸製造装置から排出液中の有機酸濃度が低下し、活性汚泥装置の負荷が著しく低下すると共に、分離された沈殿物を液相酸化系に投入することによりテレフタル酸の収率が向上する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】高純度テレフタル酸を晶析させ結晶を分離した分離母液に、アルカリを加えて有機酸成分を完全に溶解させた後、酸を添加して該母液中の有機酸成分を沈殿分離することを特徴とする高純度テレフタル酸分離母液の処理方法

【請求項2】高純度テレフタル酸を晶析させ結晶を分離した分離母液に、テレフタル酸を加えた後にアルカリを加える請求項1の高純度テレフタル酸分離母液の処理方法

【請求項3】高純度テレフタル酸が、粗テレフタル酸を接触処理又は水素化還元処理により精製して得られたものである請求項1または請求項2の高純度テレフタル酸分離母液の処理方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はテレフタル酸の製造法に関し、詳しくは高純度テレフタル酸を晶析させ結晶を分離する際に得られる分離母液の処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】テレフタル酸はバラキシレンなどのp-ジアルキルベンゼン類を酸化して製造され、通常は酢酸を溶媒として、コバルト、マンガン等の重金属触媒、またはこれに臭素化合物、或いはアセトアルデヒドのような促進剤を加えた触媒が用いられる。液相酸化によって得られる粗テレフタル酸は、通常4-カルボキシベンズアルデヒト(4CBA)、バラトルイル酸および安息香酸などの不純物を多量に含んでおり、このままグリコールと反応させてポリエステルとするには適さない。

【0003】このように不純物を含む粗テレフタル酸から高純度テレフタル酸を製造する方法としては、粗テレフタル酸の水溶媒スラリーを加熱・溶解して接触処理する方法(特公昭49-33189号等)、水素化還元処理を行う方法(特公昭41-16860号、特公昭51-32618号、特公昭51-38698号等)等が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】粗テレフタル酸は上記の如き方法で処理された後、冷却することにより晶析した高純度テレフタル酸結晶と母液に分離される。この分離母液は一部再循環で使用されるはあるが、大部分は系外へ排出される。接触処理又は水素化還元処理により粗テレフタル酸を精製した場合には4CBAが安息香酸又はバラトルイル酸となるので、この母液中には残余のテレフタル酸と、バラトルイル酸、安息香酸などの有機物が溶解或いは一部微細な結晶として含まれている。\*

(有機物名) (濃度)

テレフタル酸	200~3000 ppm	50 ppm
バラトルイル酸	100~1000 ppm	1000 ppm
安息香酸	50~1000 ppm	1.16%

\*【0005】排出された母液は普通、活性汚泥処理した後に公有水域へ廃出される。この活性汚泥装置へ送られる母液中に溶解或いは一部微細な結晶として含まれている有機物は比較的低い濃度であるが、高純度テレフタル酸製造装置は通常数万から数十万トン/年の生産規模であるため、有機物総量は相当大きくなる。そのため活性汚泥装置に対する設備投資費用および運転費用がかさむことになり、高純度テレフタル酸製造上、この分離母液の処理法の改善が強く望まれている。本発明の目的は、

10 テレフタル酸精製プロセスにおいて排出される分離母液中の有機物総量を減少し、活性汚泥装置への負荷を低下させる方法を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】発明者は上記の如き課題を有するテレフタル酸を製造する際に得られる分離母液の処理方法について鋭意検討した結果、高純度テレフタル酸を晶析させ結晶を分離する際に得られる分離母液をアルカリ性としてこの分離母液中の有機酸成分を完全に溶解させた後、酸性とし、濾過などの適当な方法で結晶を分離・除去することにより、該分離母液中の有機酸成分を著しく低下させることができることを見出し、本発明に到達した。

20 【0007】即ち本発明は、高純度テレフタル酸を晶析させ結晶を分離した分離母液に、アルカリを加えて有機酸成分を完全に溶解させた後、酸を添加して該母液中の有機酸成分を沈殿分離することを特徴とする高純度テレフタル酸分離母液の処理方法である。

【0008】本発明において該分離母液に予めテレフタル酸を加えた後にアルカリを加えるようにすれば、トルイル酸などの有機酸成分の沈殿量が更に増大して、テレフタル酸精製プロセスにおいて排出される分離母液中の有機物が減少する。また前述の如く接触処理又は水素化還元処理により粗テレフタル酸を精製した場合には4CBAが安息香酸又はバラトルイル酸となるので、本発明の方法は粗テレフタル酸を接触処理又は水素化還元処理により精製して得られた高純度テレフタル酸を処理する場合に有利に用いられる。以下本発明を詳細に説明する。

40 【0009】高純度テレフタル酸製造装置から排出される分離母液中の有機物成分は、粗テレフタル酸中の不純物組成、接触処理や水素化還元処理の条件、反応後の晶析条件および結晶分離温度などによって異なるが、その概略値は次の通りである。また各々の成分の60°Cにおける溶解度を右欄に示す。

## 【0010】

## 【表1】 分離母液中の有機物組成

(60°Cでの溶解度)

## その他

【0011】表1における右欄の溶解度から分かるように、テレフタル酸の60°Cにおける水に対する溶解度は非常に小さい。従って分離母液を60°Cまで冷却すればテレフタル酸の大部分は結晶となって析出するのでテレフタル酸は濾過などの方法で除くことによりができるが、残りのバラトルイル酸と安息香酸は溶解度が60°Cでも十分に高いので分離母液を60°Cまで冷却しても除けないことが分かる。

【0012】本発明において使用される高純度テレフタル酸分離母液はp-ジアルキルベンゼン類を液相酸化して得られた粗テレフタル酸を精製する際に得られるものである。粗テレフタル酸の原料となるp-ジアルキルベンゼン類としては通常バラキシレンが使用されるが、置換基はメチル基に限定する必要はなく、エチル、プロピル、i-プロピル基でも良く、或は、アルデヒド、アセチル基の如くカルボキシル基に酸化されるものであれば良い。また置換基の一つがカルボキシル基であってもよい。

【0013】液相酸化は、酢酸あるいは水を含む酢酸を溶媒としてコバルトおよびマンガン等の重金属及び臭素化合物を存在させ、温度150~240°C、圧力10~30気圧で空気により行う方法が用いられる。またコバルト触媒存在下、温度100~150°C、圧力5~20気圧で酸素により酸化反応を行う方法も用いられ、アセトアルデヒドやメチルエチルケトン等の促進剤も用いられる。

【0014】高純度テレフタル酸はこのような液相酸化により得られた粗テレフタル酸を精製・晶析することにより得られる。本発明は接触処理又は水素化還元処理法により精製した高純度テレフタル酸を晶析して結晶を分離する際に得られる分離母液の処理する場合に有利に用いられ、上記の如くこの分離母液には多くの有機酸成分が含まれている。

【0015】本発明において該分離母液に加えられるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ソーダ、アンモニア等が用いられる。アルカリ添加量は該分離母液に含まれる有機酸量により異なり、該分離母液中の有機酸を全て完全に溶解させるために、該分離母液中の有機酸総量の化学当量より多いアルカリ添加量とする必要がある。但し過剰のアルカリ添加は次の酸析工程での酸添加量が増加することになるので、過剰アルカリ量はできるだけ小さい方が好ましい。

【0016】アルカリ添加により該分離母液中に析出していた有機酸は溶けて均一溶液となり、これに酸を添加すると、テレフタル酸が酸析によって沈殿する際に、バラトルイル酸や安息香酸の一部も沈殿する（共沈現象）。この酸析には塩酸や硫酸・などのいわゆる強酸が用いられる。酸添加量は母液中に含まれている有機酸の化学当量および過剰に添加したアルカリの化学当量の合

計量に相当する量とすべきであるが、実際の操作ではpHが2.5以下となるように添加すれば良い。

【0017】アルカリを添加する際に、あらかじめ分離母液にテレフタル酸を小量添加しておくと共沈効果は大きくなり、分離母液から回収されるバラトルイル酸や安息香酸が増大する。添加するテレフタル酸は高純度である必要は全く無く、実質的にテレフタル酸を含んでおれば良い。不純物を多く含んだテレフタル酸を使っても本発明の効果に悪影響は生じない。湿分を含んだテレフタル酸のケーキでも良いし、水中や含水酢酸中に懸濁したテレフタル酸スラリーであっても良く、また既にアルカリに溶解、或いは一部溶解した状態のテレフタル酸であっても良い。このように実質的にテレフタル酸を含んだ物質は、商業的な規模での高純度テレフタル酸を生産しているプロセスに多少なりとも存在しているケースが多く、例えば液相酸化工程での洗浄作業で排出されるテレフタル酸を含んだ廃液、精製工程での洗浄廃液、或いは精製工程での運転直後などの極めて限定された状況で生産される不純物を多く含んだテレフタル酸等を利用することができる。

【0018】この酸析は低温で処理する程その効果が大きく、酸の添加および沈殿分離温度は90°C以下、好ましくは60°C以下である。また添加するテレフタル酸の量は分離母液中に予め含まれているテレフタル酸の濃度によって変わって来るが、テレフタル酸添加後の分離母液中の濃度が0.1%以上になることが好ましい。テレフタル酸の添加量がこの水準より多くなることは共沈効果が増大する結果になるのでかまわぬが、当然、使用するテレフタル酸が多くなる。また実施例から分かるように、母液中のテレフタル酸濃度と共沈効果の関係は直線的でなく、テレフタル酸濃度が0.4%以上になっても共沈効果はあまり増大しない。従って分離母液中のテレフタル酸濃度を0.4%以上とすることは経済的観点から有利とはならない。

【0019】本発明の方法により高純度テレフタル酸を晶析させ、結晶を分離する際に得られる分離母液にアルカリを加えた後に酸析することによって、該分離母液中のバラトルイル酸および安息香酸などの有機酸成分が沈殿するので、沈殿した有機物を濾過などの方法で除けば、排出母液中の有機物量を大幅に減少させることができ、活性汚泥装置への負担を小さくすることができる。濾過などの方法で得られた沈殿物は液相酸化装置に戻すことにより、該沈殿物中のテレフタル酸が回収されると共に、バラトルイル酸などは酸化されてテレフタル酸となるので、テレフタル酸の収率が向上する。

【0020】

【実施例】次に実施例により本発明を更に具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。なお各実施例の各表において用いる記号は

次の通りである。

TA: テレフタル酸、pTOL: バラトルイル酸、BA: 安息香酸

【0021】実施例1

粗テレフタル酸を水素化還元処理し、晶析する際に得られた分離母液（テレフタル酸460 ppm、バラトルイル酸830 ppm、安息香酸320 ppm、その他450 ppm、合計2060 ppm）1kgを三角フラスコに取り、温度調節された油浴中に入れて、母液の温度が60°Cになるように加熱した。このとき三角フラスコに入れた攪拌子により攪拌した。この母液中には少量の白色沈殿が見られた。この沈殿物は表1に示された溶解度から主にテレフタル酸の結晶であることが明らかである。この母液に所定量のテレフタル酸結晶を添加してから24%の苛性ソーダ水溶液を、pHが10以上になるまで少しづつ加え、白色沈殿が完全に溶解して透明な溶液となったことを確認した。次に6規定濃度の塩酸をpHが2以下になるまで添加したところ、母液には再び白色沈殿が析出した。このスラリー液を十分に温めたG3フィルターで素早く濾過した。濾液を高速度クロマトグラフィーで分析した結果を表2に示す。

【0022】

【表2】

母液1kgに対する濾液中の有機物組成 ppm				
るTA投入量	TA	pTOL	BA	その他
投入せず	20	520	200	390
0.2g	20	330	200	380
1g	30	250	190	380
4g	20	60	80	350
8g	20	50	60	350

【0023】実施例2

実施例1において母液の温度を90°Cに維持しながら、同様の実験を行った。得られた濾液の分析結果を表3に示す。

【0024】

【表3】

母液1kgに対する濾液中の有機物組成 ppm				
るTA投入量	TA	pTOL	BA	その他
投入せず	50	580	230	420
0.2g	40	380	240	430
1g	50	300	190	400
4g	40	100	120	380
8g	40	80	100	330

【0025】実施例3

実施例1において母液野温度を30°Cに維持しながら、同様の実験を行った。得られた濾液の分析結果を表4に示す。

【0026】

【表4】

母液1kgに対する濾液中の有機物組成 ppm	

るTA投入量	TA	pTOL	BA	その他
投入せず	20	400	200	380
0.2g	10	230	180	380
1g	20	120	140	370
4g	20	30	60	330
8g	20	30	60	330

【0027】比較例1

所定量のテレフタル酸および24%苛性ソーダ水溶液を添加せずに、実施例1と同様の実験を行った。得られた濾液の分析結果を表5に示す。

【表5】

母液1kgに対する濾液中の有機物組成 ppm				
るTA投入量	TA	pTOL	BA	その他
投入せず	40	780	310	430

【0028】比較例2

所定量のテレフタル酸、24%苛性ソーダ水溶液及び6規定濃度の塩酸を添加せずに実施例1と同様の実験を行った。得られた濾液の分析結果を表6に示す。

【表6】

母液1kgに対する濾液中の有機物組成 ppm				
るTA投入量	TA	pTOL	BA	その他
投入せず	70	800	310	430

【0029】以上の実施例より次のことが確認される。

(1) 一旦アルカリ性にしてから酸析させることによって、濾液中のテレフタル酸は溶解度より低い濃度となると共に、バラトルイル酸および安息香酸の濃度も著しく低下する。

(2) 予めテレフタル酸を添加した後に酸析を行うことにより、濾液中のバラトルイル酸の濃度が更に低下する。但しテレフタル酸を一定量以上添加してもその低下量の変化が小さくなる。

(3) 少量のテレフタル酸投入では、濾液中の安息香酸濃度が変わらないが、投入量を多くするとその濃度が低下する。

(4) 酸析の処理温度が低いほど、濾液中の各有機酸の濃度が低下する。

(5) アルカリ添加せずに単に酸析のみの場合（比較例1）ではテレフタル酸濃度が低下するが、バラトルイル酸および安息香酸の濃度は酸も添加せずに単に濾過のみ場合（比較例2）と同程度である。

【0030】

【発明の効果】各実施例に示されるように、本発明の方法により酸析を行うことにより、高純度テレフタル酸を晶析する際に得られる分離母液中のテレフタル酸、バラトルイル酸および安息香酸の濃度が著しく低下する。これによりテレフタル酸製造装置から排出液中の有機酸濃度が低下し、活性汚泥装置の負荷が著しく低下する。また酸析により分離された沈殿物を液相酸化系に投入することによりテレフタル酸の収率が向上する。